

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-350333

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

G01N 21/15

G01N 21/05

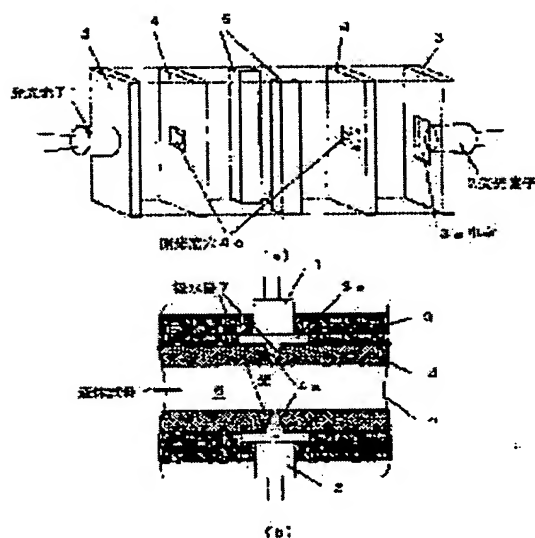
(21)Application number : 2001-158052

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.2001

(72)Inventor : MATSUBARA TAKESHI

## (54) FLOW CELL



### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate quartz glass disposed in photometric windows of a conventionally structured flow cell and use of wiping a sample component sticking to the photometric windows and contamination, and achieve miniaturization and maintenance free of the flow cell.

**SOLUTION:** A flow path 6 of a liquid sample is formed between silicon substrates 4 in the flow cell. A light emitting element 1 and a light receiving element 2 are mounted on glass substrates 3 disposed on both sides of the silicon substrates 4. The flow cell has openings on the silicon substrates as the photometric windows corresponding to a light path between the light emitting element and the light receiving element. In the flow cell, the photometric windows are tapered photometric window holes 4a that liquid is hard to enter, water-repellent layers 7 are formed in inner walls of the tapered photometric window holes 4a by using a water repellent finish, and the liquid sample is prevented from entering into small chambers 3a on back sides from the flow path through the photometric windows by balancing surface tension and liquid pressure in the flow path.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



【特許請求の範囲】

【請求項1】セル内に画成した液体試料の流路を挟んでその両側に発光部および受光部を配し、かつ発光部と受光部との間の光路に対応して流路に接するセル内の側壁に測光窓を開口した構成になるフローセルにおいて、前記測光窓を微小な貫通穴とした上で穴内壁面を撈水処理し、その撈水処理面の表面張力と流路側の液体圧力との釣合いにより、測光窓の内側への液体浸入を防止するようにしたことを特徴とするフローセル。

【請求項2】請求項1記載のフローセルにおいて、発光部および受光部と測光窓の裏面側との間に、外気に対して封止された小室を画成するとともに、該小室の室内空間を加熱するヒータ、および流路側の圧力と小室内の圧力との差圧を検出する圧力センサを設け、該圧力センサの検出信号を基に、前記加熱ヒータの発熱制御により小室内の気体圧力を調整して液体が流路側から測光窓を通じて小室に流入することを防止するようにしたことを特徴とするフローセル。

【請求項3】請求項2記載のフローセルにおいて、小室を、発光部および受光部を搭載した基板と測光窓を開口して前記基板と重ね合わせたシリコン基板との間に画成し、かつ加熱ヒータを薄膜ヒータ、圧力センサを半導体式圧力センサとして前記シリコン基板の基板上に作り込んだことを特徴とするフローセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば飲料水や生体試料などを化学分析する測光分析計に適用するフローセルに関する。

【0002】

【従来の技術】飲料水や生体試料など液体の化学分析に用いる吸光度測定では、液体試料をフローセルの内部に流し、そのセル側面に開口した測光窓を通して発光部から出射した光を液体流路に入射し、反対側の測光窓を通して受光部で受光するようにしている。

【0003】また、そのフローセルの従来構造では、例えば特開平10-111235号公報で開示されているように、セル内に画成した液体試料の流路を挟んでその両側の側面に開口した測光窓を通じて発光部と受光部の間に光路を形成し、かつ測光窓には光透過性に優れた石英ガラスなどにより液体流路と発光部、受光部との間を液密にシールするようにしており、さらに測光窓にワイパーを付設して液体試料の成分が付着した測光窓の汚れをワイパーの操作で排除するようにしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記した従来構造のフローセルでは、液体試料に含まれる成分がフローセルの内壁面に付着し、これを長期に亘って放置すると測光窓に配した石英ガラスの光透過性が劣化して測定精度が低下するようになることから、メンテナンス作業として定

期的にセル内の洗浄、および測光窓のワイピングを行って清浄な状態に維持するようにしている。

【0005】ところで、フローセルの測光窓をワイピングするには、ワイパー、洗浄ブラシなどの付属機構を要して大型化するほか、そのワイピング作業にも手間がかかるなど、コストおよび保守管理面に問題があつた。本発明は上記の点に鑑みなされたものであり、従来構造のフローセルの測光窓に配した石英ガラスを省略し、測光窓への試料成分の付着、汚れに対するワイピングを不要にしてセルの小形化、メンテナンスフリーを実現したフローセルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、セル内に画成した液体試料の流路を挟んでその両側に発光部および受光部を配し、かつ発光部と受光部との間の光路に対応して流路に接するセル内の側壁に測光窓を開口した構成になるフローセルにおいて、前記測光窓を微小な貫通穴とした上で穴内壁面を撈水処理し、その撈水処理面の表面張力と流路側の液体圧力との釣合いにより、測光窓の内側への液体浸入を防止するように構成する（請求項1）。

【0007】また、本発明によれば、周囲温度変化に伴うセル内圧力、液体試料の圧力変化などに対して、前記した液体浸入防止機能を安定確保させるために、発光部および受光部と測光窓の裏面側との間に、外気に対して封止された小室を画成するとともに、該小室の室内空間を加熱するヒータ、および流路側の圧力と小室内の圧力との差圧を検出する圧力センサを設け、該圧力センサの検出信号を基に、前記加熱ヒータの発熱制御により小室内の気体圧力を調整して液体が流路側から測光窓を通じて小室に流入することを防止するようにし（請求項2）、その具体的な態様として、前記の小室を発光部および受光部を搭載した基板と測光窓を開口して前記基板と重ね合わせたシリコン基板との間に画成し、かつ圧力センサおよびヒータをそれぞれ半導体式圧力センサ、および薄膜ヒータとして前記シリコン基板の基板上に作り込んで構成する（請求項3）。

【0008】上記の構成により、撈水加工を施した測光窓における表面張力に対して、セル内の流路を流れる試料の液体圧力が小さい範囲では、液体圧力と表面張力との釣合いにより、液体流路側から測光窓を通じて発光部、受光部側に液体が浸入することが阻止される。また、測光窓部における表面張力に対して流路側の液体圧力が大きい場合でも、前記の圧力センサで検出した差圧信号を基に、ヒータの加熱により測光窓の内側に画成した小室の圧力を高めるように制御することで、流路側からの液体浸入を防止できる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図示実施例に基づいて説明する。

〔実施例1〕図1(a),(b)は請求項1に対応するフローセルの構造を示すものである。図において、1は発光素子、2は受光素子、3は発光素子1、受光素子2を搭載したガラス基板、3aはガラス基板3の内側に形成した凹状の小室、4は板面に微小な測光窓穴4aを開口したシリコン基板、5は液体試料を流す流路6を画成するガラス基板であり、前記の発光素子1、受光素子2および測光窓穴4aが一直線上に並ぶように各基板3、4、5を重ね合わせ、その相互間を結合してフローセルを構成している。

【0010】また、前記シリコン基板4に開口した測光窓穴4aは、外側から流路6に向けて縮小したテーパ状の穴として、流路側から窓穴の中に液体が浸入し難い形状となし、さらにその測光窓穴4aの内壁面にはフッ素樹脂などで撥水処理を施して液体の濡れ性が低い撥水層

$$\pi r^2 P_g + 2\pi r \gamma \cdot \cos \theta > P_1 \cdot (\pi r^2) \quad \cdots \cdots (1)$$

【0013】

$$r < (2\gamma \cdot \cos \theta) / (P_1 - P_g) \quad \cdots \cdots (2)$$

そして、上式(2)を基に、圧力差(流路6と小室3aとの相対圧)と測光窓穴4aの開口部最大半径との関係をプロットして表すと図2のようになる。

【0014】すなわち、流路6と小室3aとの相対圧(差圧)に対して撥水処理を施した測光窓穴4aの穴径を図2に表した特性線以下に設定する、あるいは流路6の液体圧力に対応して小室3aの内圧を後記の実施例2で述べるように調整制御すれば、表面張力と液体圧力との釣合いによって流路6から測光窓穴4aを通じて小室3aに試料液体が浸入しなくなる。

【0015】したがって、この封止手段をフローセルの測光窓穴4aに適用することにより、従来構造のように石英ガラスで測光窓を液密シールしたり、測光窓に付着した試料の汚れを清掃するために行うワイピングが不要となり、フローセルのメンテナンスフリー化が実現できる。

〔実施例2〕次に、前記実施例1をさらに改良した本発明の請求項2に対応する実施例の構成を図3で説明する。この実施例では、発光素子1、受光素子2を搭載したガラス基板3と測光窓穴4aを開口したシリコン基板4との間に画成された小室3aに対して、シリコン基板4の基板上には半導体式圧力センサ8、および薄膜ヒータ9が作り込まれている。

【0016】すなわち、当該フローセルを使って液体試料の化学分析を行っている状態で、周囲温度の変化に伴う小室3a内の圧力変動、あるいは試料液体の脈動によって測光窓穴4aにおけるメニスカス(毛細管の液体表面がつくる球面状の表面)が変化すると、発光素子1と受光素子2との間の光路が微妙に変化し、これが受光素子の検出信号にノイズとして現れてフローセルの測定精度を低下させる。

【0017】そこで、この実施例では、前記のようにシ

7が形成されている。なお、図1(b)のセル組立状態では、測光窓4aの裏面側に画成されている小室3aの空間は周囲の外気に対して封止された空間となる。

【0011】ここで、前記の測光窓穴4aを円形穴として、その窓穴の半径を $r$ 、流路6に流通する試料液体の表面張力を $\gamma$ 、撥水処理を施した窓穴の内壁面と液体との接触角を $\theta$ 、小室3a(小室には空気が封じ込められている)の内圧を $P_g$ 、流路6の液体圧力 $P_1$ とすると、流路6から測光窓穴4aを通じて背後の小室3aに試料液体が浸入しない条件は、毛細管力と小室内圧力と流路内圧力との釣合いから、次式(1)、(2)によって決まる。

【0012】

【式1】

【式2】

リコン基板4の裏面側に作り込んだ半導体式圧力センサ8および薄膜ヒータ9を用い、圧力センサ8の検出信号を基にしたフィードバック制御によりヒータ9を通電制御し、小室3aに封じ込められている気体(空気)の温度、したがってその室内圧力(気体圧)を流路6の液体圧力に対応して可変調整して、流路6側から液体が測光窓穴4aを通じて小室3aに浸入しないようにしている。

【0018】ここで、前記圧力センサ8はシリコン基板4の一部に形成したダイヤフラム8aの上にピエゾ抵抗8bを形成し、流路6側の圧力と小室3aの内圧との圧力差に応動するダイヤフラム8aの歪みをピエゾ抵抗8bの抵抗値変化して差圧を検出する。そして、圧力センサ8の出力信号を基に、薄膜ヒータ9に流す電流をフィードバック制御することにより、小室3a内の気体温度を変えて、先記の(2)式、および測光窓穴におけるメニスカスの形状を一定に維持する条件を満たす圧力を発生させる。なお、差圧、温度の変動に対する制御の応答性を高めるためには、小室3aの容積はできるだけ小さい方が望ましい。また、薄膜ヒータ9は、基板側への熱放散をできるだけ抑えるために、シリコン基板4と熱絶縁するのがよい。

【0019】次に、実施例1で述べたフローセルの製造方法を図4、図5で説明する。まず、シリコン基板4の加工工程を図4(a)~(c)に示す。すなわち、面方位(100)の単結晶シリコン基板4((a)図参照)の表面にシリコン酸化膜10を形成した上で、測光窓穴4aに対応するマスクをフォトリソグラフィーによりパターンニングする((b)図参照)。次に、KOHなどシリコンの結晶異方性エッチャントによりシリコン基板4にテーパ形状の測光窓穴4aを加工する((c)図参照)。なお、シリコンの結晶異方性エッチングを行う場合は窓穴4aの形状

は図1(a)で示すような角穴とするが、ドライエッチング法により円形状の窓穴にテーパをつけることも可能である。そして、エッチング処理の後にはシリコン酸化膜10をバッファードふっ酸により洗浄して除去する。

【0020】一方、受光素子1、受光素子2(図1参照)を搭載するガラス基板3の加工は、図5(a),(b)で示すように、ガラス基板3に取付ける発光素子(発光ダイオード)、受光素子、あるいはこれに代わる光ファイバなどの外形サイズに合わせて、ガラス基板3の表面にフォトリソのマスク11を作っておき(a)図参照)、サンドブラスト法などにより両面から小室3aとなる凹所、および発光素子、受光素子の装着穴3bを加工する(b)図参照)。

【0021】そして、前記の加工方法で作製した各基板を図1で示すように組合せて積層した上で各基板の相互間を接合する。なお、この接合方法としては、例えば、各基板を400℃程度まで加熱して密着させた上で、ガラス基板3と5との間に電圧を印加する陽極接合法が採用できる。次に、実施例2で述べたシリコン基板4の製造方法を図6(a)～(e)で説明する。まず、(a)図に示すシリコン基板4の表面にフォトリソにより圧力センサ8のピエゾ抵抗8aに対応するマスク、および薄膜ヒータ9に対応するマスクをパターン形成した上で、イオン注入法などによりホウ素を高濃度に拡散してピエゾ抵抗8b、薄膜ヒータ9を作り込む。なお、薄膜ヒータ9は白金などの金属をシリコン基板4の表面に成膜しても良い。続いて、ピエゾ抵抗8b、薄膜ヒータ9の電極や配線の導体パターンを形成した後、シリコン基板4の表裏両面にシリコン酸化膜10を形成した上で、測光窓穴4aおよび圧力センサ8のダイヤフラム8aに対応するマスクをパターニングする(b)図参照)。次に、シリコン基板4の裏面側から反応性イオンエッチング法などによりエッチングして測光窓穴4aの半開穴4a-1、および薄肉なダイヤフラム8aを残しての凹所8a-1を形成する(c)図参照)。なお、前記ダイヤフラム部8aの肉厚は、目標とする圧力センサ感度から定めてエッチング時間により調整する。続いて、シリコン基板4の表面側からも同様な方法でエッチングを行い、先に裏面側から加工した半開穴4a-1と貫通させた上で、さらに貫通穴のコーナーからエッチングを進めてテーパ状の測光窓穴4aを完成する(d)図参照)。最後に、シリコン酸化膜10を除去して圧力センサ8および薄膜ヒータ9が作り込まれたシリコン基板4が完成する(e)図参照)。そして、実施例1と同様にガラス基板3、5と組合せて積層、接合することにより図3に示したフローセルが完成する。

ルが完成する。

【0022】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、セル内に画成した液体試料の流路を挟んでその両側に発光部および受光部を配し、かつ発光部と受光部との間の光路に対応して流路に接するセル内の側壁に測光窓を開口した構成になるフローセルにおいて、前記測光窓を微小な貫通穴とした上で穴内壁面を撈水処理し、その撈水処理面の表面張力と流路側の液体圧力との釣り合いにより、測光窓の内側への液体浸入を防止するようにしたことにより、従来構造のフローセルでその測光窓に配した石英ガラスの省略、および測光窓への試料成分の付着、汚れに対するワイピングを不要にしてフローセルの小形化、メンテナンスフリー化が図れる。

【0023】また、本発明の請求項2、3によれば、周囲温度、流路の液体圧力の変動に対しても、圧力センサで検出した差圧信号を基に、ヒータの加熱により測光窓の内側に画成した小室の圧力を高めるように制御することで、流路側からの液体浸入を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係るフローセルの構成図であり、(a)は分解斜視図、(b)は組立状態での要部の拡大断面図

【図2】図1(b)における液体流路／セル内小室の圧力差とこれに表面張力が釣り合う測光窓穴の最大半径との関係図

【図3】本発明の実施例2に係るフローセルの要部構造の断面図

【図4】図1におけるシリコン基板の製造方法の説明図であり、(a)～(c)はその加工工程図

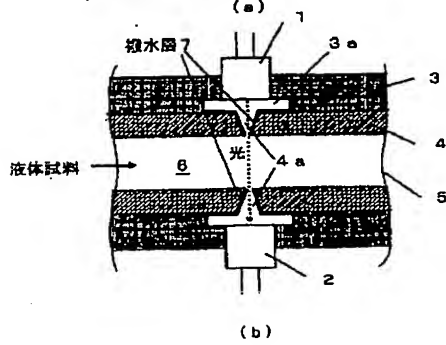
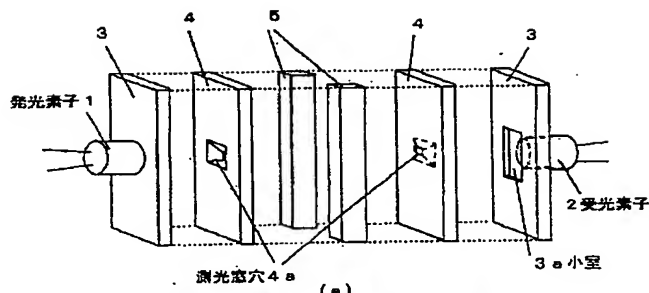
【図5】図1におけるガラス基板の製造方法の説明図であり、(a),(b)はその加工工程図

【図6】図3におけるシリコン基板の製造方法の説明図であり、(a)～(e)はその加工工程図

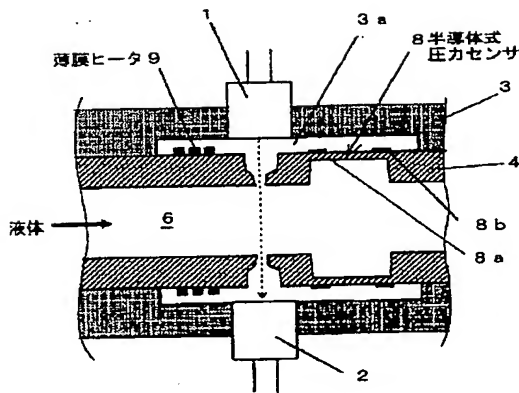
【符号の説明】

- 1 発光素子
- 2 受光素子
- 3 ガラス基板
- 3a 小室
- 4 シリコン基板
- 4a 測光窓穴
- 6 液体流路
- 7 撈水層
- 8 半導体式圧力センサ
- 9 薄膜ヒータ

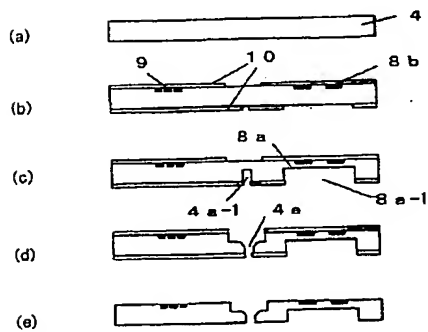
【図1】



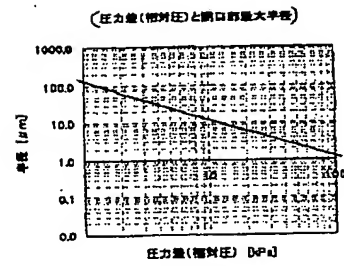
【図3】



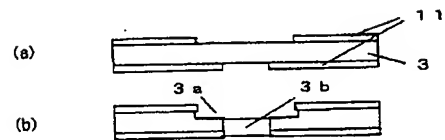
【図6】



【図2】



【図5】



【図4】

